

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-93890

(P2003-93890A)

(43) 公開日 平成15年4月2日 (2003.4.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマート* (参考)
B 0 1 J	35/02	B 0 1 J	J 4 C 0 8 0
	21/06		4 G 0 6 9
	23/06		M
	23/50		M
	23/72		M

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-290564(P2001-290564)

(22) 出願日 平成13年9月25日 (2001.9.25)

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 米村 将直

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(72) 発明者 野島 繁

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(74) 代理人 100099623

弁理士 奥山 尚一 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒の調製方法

(57) 【要約】

【課題】 基材に光触媒を強固に付着させることができ、かつ高い光触媒活性を有することができる光触媒の調製方法を提供する。

【解決手段】 チタンが存在する溶液と、ケイ素、アルミニウム、ニッケル、鉄、ジルコニウム、リン及びホウ素からなる群から選ばれた少なくとも1種の元素が存在する溶液とを混合し、これを温度40～90℃の範囲で加水分解することにより得られた複合酸化物スラリーを、基材に担持させることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタンが存在する溶液と、ケイ素、アルミニウム、ニッケル、鉄、ジルコニウム、リン及びホウ素からなる群から選ばれた少なくとも1種の元素が存在する溶液とを混合し、これを温度40～90℃の範囲で加水分解することにより得られた複合酸化物スラリーを、基材に担持させることを特徴とする光触媒の調製方法。

【請求項2】 上記チタンが存在する溶液は、チタンのアルコキシド、硫酸塩、硝酸塩、塩化物又は水酸化物の溶液であることを特徴とする請求項1記載の光触媒の調製方法。

【請求項3】 上記複合酸化物スラリーをさらに焼成し、これによって得られた複合酸化物をシリカゾル、アルミナゾル、ジルコニアゾル及びチタニアゾルからなる群から選ばれた少なくとも一種以上のゾル系バインダー及び水とともに粉碎混合し、これによって得られた TiO_2 含有スラリーを、基材に担持させることを特徴とする請求項1又は2記載の光触媒の調製方法。

【請求項4】 上記複合酸化物スラリーに酸溶液をさらに添加し、これによって得られた TiO_2 含有スラリーを、基材に担持させることを特徴とする請求項1又は2記載の光触媒の調製方法。

【請求項5】 上記複合酸化物スラリーに、Ag、Cu、Znからなる群から選ばれた少なくとも1つの金属を含有する溶液を添加することを特徴とする請求項1又は2記載の光触媒の調製方法。

【請求項6】 上記複合酸化物を、Ag、Cu、Znからなる群から選ばれた少なくとも1つの金属の硝酸塩を添加し、焼成した後、シリカゾル、アルミナゾル、ジルコニアゾル及びチタニアゾルから選ばれた少なくとも一種以上のゾル系バインダー及び水とともに粉碎混合することを特徴とする請求項3記載の光触媒の調製方法。

【請求項7】 上記スラリーを担持した基材を、さらに焼成することを特徴とする請求項1～6のいずれか1つに記載の光触媒の調製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光触媒の調製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 光触媒は、紫外線等の光の照射を受けて、 NO_x や炭化水素等を酸化分解するとともに、微生物等も分解する。そのため、このような光触媒の浄化作用や抗菌作用等を利用した装置や製品等が開発されている。現在、光触媒として一般的に用いられているアナターゼ型の TiO_2 は、主に、粉末状として存在している。しかしながら、 TiO_2 の調整方法によって、得られる光触媒の活性の性能が左右されるため、付着強度を向上させても、高い光触媒活性が得られるとは限らな

いという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記の問題点を鑑み、基材に光触媒を強固に付着させることができ、かつ高い光触媒活性を有することができる光触媒の調製方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明に係る光触媒の調製方法は、チタンが存在する溶液と、ケイ素、アルミニウム、ニッケル、鉄、ジルコニウム、リン及びホウ素からなる群から選ばれた少なくとも1種の元素が存在する溶液とを混合し、これを温度40～90℃の範囲で加水分解することにより得られた複合酸化物スラリーを、基材に担持させることを特徴とする。上記チタン又は各元素が存在する溶液としては、アルコキシド、硫酸塩、硝酸塩、塩化物又は水酸化物の溶液を用いることができる。また、上記スラリーを担持した基材は、さらに焼成することもできる。このように、所定の温度で複合酸化物系光触媒を調製することによって、高い比表面積で、かつ多い固体酸点を示す微粒子状の複合酸化物スラリーを得ることができるため、 TiO_2 単独とするよりも高い光触媒活性を有することができる。

【0005】 上記複合酸化物スラリーをさらに焼成し、これによって得られた複合酸化物をシリカゾル、アルミナゾル、ジルコニアゾル及びチタニアゾルからなる群から選ばれた少なくとも一種以上のゾル系バインダー及び水とともに粉碎混合し、これによって得られた TiO_2 含有スラリーを、基材に担持させることもできる。このように、得られた複合酸化物を焼成して再びスラリー化させることによって、基材へ均一に触媒をコート可能となり、かつ基材へ強固に付着することが可能となる。また、安定したスラリーを基材に担持させることが可能になる。

【0006】 また、上記複合酸化物スラリーに酸溶液をさらに添加し、これによって得られた TiO_2 含有スラリーを、基材に担持させることもできる。このように、酸溶液を添加することによって、スラリー中の複合酸化物を微粒子化することができる。

【0007】 さらに、上記複合酸化物スラリーに、Ag、Cu、Znからなる群から選ばれた少なくとも1つ以上の金属を含有する溶液を添加することもできる。このように、光触媒にAg、Cu、Znの金属をさらに担持させることにより、抗菌及び抗カビ作用を向上させることができる。

【0008】 特に、上記複合酸化物スラリーを焼成して得られた複合酸化物に、Ag、Cu、Znからなる群から選ばれた少なくとも1つ以上の金属の硝酸塩を添加した後、乾燥、焼成し、これによって得られた触媒粉末をシリカゾル、アルミナゾル、ジルコニアゾル及びチタニアゾルからなる群から選ばれた少なくとも一種以上のゾ

ル系バインダー及び水とともに粉碎混合させて、上記TiO₂含有スラリーを調製することもできる。これにより、Ag、Cu、Znを担持した触媒を基材へ均一に、かつ強固にコートすることが可能となり、また、安定したスラリーを基材に担持させることが可能となる。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。本発明は、先ず、チタンが存在する溶液と、チタン以外の元素が存在する溶液とを混合し、これを所定の温度で加水分解して複合酸化物スラリーを得る。チタンが存在する溶液としては、特に限定されないが、チタンのアルコキシド溶液、チタンの硫酸塩溶液又はチタンの水酸化物溶液を用いることが好ましい。チタンのアルコキシドとしては、例えば、テトライソプロポキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラメトキシチタン、テトライソブトキシチタンなどを用いることができる。また、チタンの硫酸塩としては、硫酸第二チタン、硫酸チタニルなどを用いることができる。また、チタンの水酸化物としては、オキシ水酸化チタンなどを用いることができる。

【0010】チタン以外の元素のアルコキシドとしては、ケイ素、アルミニウム、ニッケル、鉄、ジルコニウム、リン及びホウ素からなる群から選ばれた少なくとも1種の元素が存在する溶液が用いられ、中でもケイ素、ホウ素、ジルコニウム又はリンのアルコキシドが好ましく、特に、ケイ素のアルコキシドが好ましい。アルコキシドは、特に限定されないが、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基等を有するものが好ましい。具体例として、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトライソブトキシシラン、ジルコニウムテトライソブトキシド、リン酸トリメチル、トリメトキシボランなどを用いることができる。

【0011】チタンとその他元素を混合するときの重量比は、特に限定されないが、酸化チタン対上記元素の酸化物の重量比は、約99～30対約1～70（合計100重量比）の範囲が好ましい。重量比が99%を超えると、得られる複合酸化物は酸化チタン単独とほぼ同様な特性になり、複合化した効果が薄れるため好ましくない。一方、30%未満だと、光触媒活性が低下する傾向が現れるため好ましくない。約98～50対約2～50の範囲、特に、約98～80対約2～20の範囲が光触媒活性も高く、より好ましい。

【0012】加水分解は、温度約40～90℃、好ましくは約60～90℃、さらに好ましくは約80～90℃の範囲であれば特に限定されないが、純水を用いることが好ましい。温度が約40℃未満だと、均一な複合酸化物が得られなく、比表面積が低下するため好ましくない。また、約90℃を超えると、アルコキシド溶液を加えたときに沸騰するなど安定した加水分解を行えないた

め好ましくない。

【0013】本発明は、次に、得られた複合酸化物スラリーを、乾燥、焼成した後に粉碎し、再びスラリー化するか、また、その代わりに、得られた複合酸化物スラリーに酸溶液を添加するかによって、TiO₂含有スラリーを得る。スラリーの乾燥は、特に限定されないが、40～200℃の範囲が好ましく、特に100～150℃の範囲が好ましい。乾燥品の焼成は、特に限定されないが、通常、約200～600℃、好ましくは約300～500℃の温度範囲で、約1～24時間、好ましくは約3～5時間の範囲で行うことができる。焼成温度が200℃以下だとTiO₂は非晶質、600℃以上だとルチル型となり、それぞれ目的とする光触媒性能を得られないため、アナターゼ型が得られる焼成温度範囲が好ましい。粉碎は、複合酸化物を微粒子状に微細化できれば、特に限定されないが、水、ソル系バインダー、又は水とソル系バインダーを加えて粉碎混合することが好ましい。ソル系バインダーとしては、シリカゾル、アルミナゾル、ジルコニアゾル、チタニアゾル、又はこれらの組み合わせを用いることができる。また、ミル等の粉碎機を用いることができる。酸溶液としては、特に限定されないが、硝酸、硫酸、塩酸、酢酸などを用いることができる。添加量は、特に限定されないが、複合酸化物の原料の体積比で約1～10倍が好ましい。

【0014】ここで、得られた複合酸化物スラリーには、Ag、Cu、Zn又はこれら金属の組み合わせを含有する溶液を添加することもできる。添加量は、Ti含有複合酸化物に対して重量比で約0.05%以上が好ましく、特に、約0.1～5%が好ましい。また、これら金属は、硝酸塩水溶液として添加することが好ましい。このように、Ag、Cu又はZnを添加することにより、抗菌及び抗カビの効果を向上させることができる。

【0015】本発明は、最後に、TiO₂含有スラリーを基材に担持させて、これを焼成することにより、光触媒担持物を得ることができる。基材は、特に限定されないが、セラミックス、ガラス、ステンレス又は樹脂などを用いることができ、これらの表面には、光触媒の膜を強固に付着させることができる。また、ガス中の悪臭成分を除去する場合にはガス接触面積の広い球状又はハニカム構造の基材を用いることが好ましい。

【0016】スラリーを基材に担持させる方法としては、特に限定されないが、ウォッシュコート法、ディッピングコート法又はスピンコート法などを用いることができる。このとき、スラリーのコート量は、特に限定されないが、基材の表面積当たりの複合酸化物換算の重量で表し、約1～100g/m²の範囲が好ましい。コート量が約1g/m²未満だと光触媒の膜厚が薄すぎて、光触媒活性を十分に発揮できないおそれがある。一方、約100g/m²を超えると膜厚が厚くなりすぎて、光触媒の膜が剥離するおそれがある。光触媒担持基板の焼

成は、特に限定されないが、通常、約200～600℃、好ましくは約300～500℃の温度範囲で、約1～10時間、好ましくは約3～5時間の範囲で行うことができる。

【0017】上記してきたように、チタンを複合酸化物系の光触媒として調製することにより、光触媒の膜が基材に強固に付着するとともに、高い光触媒活性を有する光触媒担持物を得ることができる。このような光触媒担持物は、例えば、エアコンの室内機又は室外機中に用いることで、悪臭成分等を浄化させることができる。また、排水処理装置や焼却炉などにも用いることができ、悪臭成分の他、NO_xや炭化水素等の浄化、さらには抗菌、防カビ作用も機能させることができる。

【0018】

【実施例】以下、本発明の実施例及び比較例について説明する。

実施例1

まず、1125.8gのテトライソプロポキシチタン(Ti(Oi-C₃H₇)₄)と57.6gのテトラエトキシシラン(Si(OC₂H₅)₄)を室温で10分攪拌して、TiO₂/SiO₂=95/5重量比の混合液を得た。そして、この混合液を80～90℃の水15Lに添加した後、その温度で2h攪拌、熟成して、TiO₂-SiO₂前駆体スラリーを得た。これを遠心分離器にて洗浄、濾過後、乾燥、焼成(500℃×5h、昇温速度:100℃/h)することによって、TiO₂-SiO₂複合酸化物を得た。

【0019】次に、TiO₂-SiO₂複合酸化物100gと、シリカゾル(20wt%SiO₂含有品)50gと、水400gを湿式ボールミルにて粉碎混合し、これにより得られたTiO₂-SiO₂スラリー(TiO₂含有スラリー1)をコージェライト製ハニカム基材(1.8mmφ、0.3mm t)にウォッシュコートで担持させた。このときのコート量は、基材の単位面積(m²)当たり100gのTiO₂-SiO₂複合酸化物とした。最後に、このコートした触媒を500℃×5h(昇温速度:100℃/h)の焼成を施してコート型光触媒を得た。これを実施例1とした。

【0020】実施例2

実施例1にて、混合液を80℃～90℃の水に添加して2h攪拌、熟成させた後、室温まで放冷後、20mlの濃硝酸を添加して12h攪拌、熟成させたTiO₂含有スラリー2を用いること以外は、実施例1と同様にして、コート型光触媒を得た。これを実施例2とした。

【0021】実施例3～12

実施例1及び2のコート型基材の調製において、コージェライト基材の代わりにガラス、SUS304、SUS310、PE及びPP製の基材を用いること以外は、実施例1及び2と同様にして、コート型光触媒を得た。これらを実施例3～12とした。なお、PE及びPP製の

基材を用いた際は、基材に光触媒をウォッシュコートとした後の焼成工程は除いた。

【0022】実施例13～22

実施例1及び2にて、テトラエトキシシラン(Si(OC₂H₅)₄)の代わりに、テトラメトキシシラン(Si(OCH₃)₄)、テトライソプロポキシシラン(Si(Oi-C₃H₇)₄)、リン酸トリメチル(PO(OC₂H₅)₃)、トリメトキシボラン(B(OC₂H₅)₃)、ジルコニウムテトライソプロポキシド(Zr(Oi-C₃H₇)₄)をそれぞれ用いて得たTiO₂含有スラリー3～12を用いること以外は、実施例1及び2と同様にして、コート型光触媒を得た。これらを実施例13～22とした。

【0023】実施例23～32

実施例1及び2において、TiO₂/SiO₂の重量比を90/10、80/20、70/30、60/40及び50/50に代えたこと以外は、実施例1及び2と同様にして、コート型光触媒を得た。これらを実施例23～32とした。

【0024】実施例33～44

実施例1及び2において、TiO₂-SiO₂複合酸化物のコート量を1、2、3、5、10、50g/m²に代えること以外は、実施例1及び2と同様にして、コート型光触媒を得た。これらを実施例33～44とした。

【0025】実施例45～48

実施例1及び2において、各々の焼成温度を300℃、400℃に代えたこと以外は、実施例1及び2と同様にして、コート型光触媒を得た。これらを実施例45～48とした。

【0026】実施例49～58

実施例1及び2にて、テトライソプロポキシチタン(Ti(Oi-C₃H₇)₄)の代わりに、テトラエトキシチタン(Ti(OC₂H₅)₄)、テトライソプロポキシチタン(Ti(Oi-C₄H₉)₄)、硫酸チタニル(TiOSO₄)、硫酸第二チタン(Ti(SO₄)₂)、オキシ水酸化チタン(TiO(OH)₂)を用いて得たTiO₂含有スラリー13～22を用いること以外は、実施例1及び2と同様にして、コート型光触媒を得た。これらを実施例49～58とした。

【0027】比較例1、2

実施例1及び2のコート型光触媒の調製にて、混合液を室温の水に添加すること以外は、実施例1及び2と同様にして、コート型光触媒を得た。これらと比較例1及び2とした。

【0028】活性評価試験

実施例1～58及び比較例1、2の光触媒を、反応管内で表1に示す活性評価条件にてガスと接触させ、反応管の出口における二酸化炭素の濃度を調べることによって、アセトアルデヒドの分解活性を評価した。その結果を表2～4に示す。実施例1～58の光触媒は、いずれ

も比較例1、2より高い分解活性を示した。実施例1～58に示すように、常温より高い温度で加水分解することで、強い固体酸性を示し、かつ高い比表面積である微粒子状の複合酸化物スラリーを得られることが確認できた。また、複合酸化物スラリーを、焼成して再びスラリー

一化してから担持させても、酸溶液を添加してから担持させても、同程度の分解活性であることも確認できた。

【0029】

【表1】

	光触媒層						基材材質	活性評価結果 (出口CO ₂ 濃度)
	光触媒 スラリーNo.	光触媒組成 ()内は重量比	TiO ₂ 源	Me ₂ O ₂ 源	硝酸 [ml]	コート量 [g/m ²]	焼成条件	
実施例1	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	500°C×5h	331
実施例2	2	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	500°C×5h	353
実施例3	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	500°C×5h	381
実施例4	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	500°C×5h	358
実施例5	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	500°C×5h	342
実施例6	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	-	343
実施例7	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	-	347
実施例8	2	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	20	100	500°C×5h	382
実施例9	2	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	20	100	500°C×5h	353
実施例10	2	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	20	100	500°C×5h	354
実施例11	2	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	20	100	-	359
実施例12	2	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	20	100	-	360
実施例13	3	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	500°C×5h	347
実施例14	4	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	500°C×5h	362
実施例15	5	TiO ₂ -P ₂ O ₅ (95:5)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	PO(OC ₂ H ₅) ₃	-	100	500°C×5h	383
実施例16	6	TiO ₂ -B ₂ O ₃ (95:5)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	B(OC ₂ H ₅) ₃	-	100	500°C×5h	354
実施例17	7	TiO ₂ -ZrO ₂ (95:5)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Zr(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	500°C×5h	359
実施例18	8	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	SK(OC ₂ H ₅) ₄	20	100	500°C×5h	359
実施例19	9	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	SK(OC ₂ H ₅) ₄	20	100	500°C×5h	356
実施例20	10	TiO ₂ -P ₂ O ₅ (95:5)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	PO(OC ₂ H ₅) ₃	20	100	500°C×5h	341
実施例21	11	TiO ₂ -B ₂ O ₃ (95:5)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	B(OC ₂ H ₅) ₃	20	100	500°C×5h	340
実施例22	12	TiO ₂ -ZrO ₂ (95:5)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Zr(OC ₂ H ₅) ₄	20	100	500°C×5h	347

【0030】

【表2】

	光触媒層						基材材質	活性評価結果 (出口CO ₂ 濃度)
	光触媒 スラリーNo.	光触媒組成 ()内は重量比	TiO ₂ 源	Me ₂ O ₂ 源	硝酸 [ml]	コート量 [g/m ²]	焼成条件	
実施例23	1	TiO ₂ -SiO ₂ (90:10)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	500°C×5h	382
実施例24	1	TiO ₂ -SiO ₂ (80:20)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	500°C×5h	353
実施例25	1	TiO ₂ -SiO ₂ (70:30)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	500°C×5h	357
実施例26	1	TiO ₂ -SiO ₂ (60:40)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	500°C×5h	359
実施例27	1	TiO ₂ -SiO ₂ (50:50)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	500°C×5h	355
実施例28	2	TiO ₂ -SiO ₂ (90:10)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	20	100	500°C×5h	347
実施例29	2	TiO ₂ -SiO ₂ (80:20)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	20	100	500°C×5h	382
実施例30	2	TiO ₂ -SiO ₂ (70:30)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	20	100	500°C×5h	347
実施例31	2	TiO ₂ -SiO ₂ (60:40)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	20	100	500°C×5h	382
実施例32	2	TiO ₂ -SiO ₂ (50:50)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	20	100	500°C×5h	353
実施例33	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	-	1	500°C×5h	354
実施例34	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	-	2	500°C×5h	359
実施例35	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	-	3	500°C×5h	347
実施例36	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	-	5	500°C×5h	382
実施例37	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	-	10	500°C×5h	353
実施例38	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	-	50	500°C×5h	354
実施例39	2	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	20	1	500°C×5h	359
実施例40	2	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	20	2	500°C×5h	353
実施例41	2	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	20	3	500°C×5h	381
実施例42	2	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	20	5	500°C×5h	359
実施例43	2	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	20	10	500°C×5h	355
実施例44	2	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	20	50	500°C×5h	354

【0031】

【表3】

	光触媒層							基材材質	活性評価結果 (出口CO ₂ 濃度)
	光触媒 スラリーNo.	光触媒組成 ()内は重量比	TiO ₂ 源	Me ₂ O ₂ 源	硝酸 [m]	コート量 [g/m ²]	焼成条件		
実施例45	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OH-C ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	300℃×5h	コーティング	351
実施例46	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OH-C ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	400℃×5h	コーティング	354
実施例47	2	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OH-C ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	300℃×5h	コーティング	352
実施例48	2	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OH-C ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	400℃×5h	コーティング	359
実施例49	13	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	500℃×5h	コーティング	353
実施例50	14	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OH-C ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	500℃×5h	コーティング	361
実施例51	15	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	TiOSO ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	500℃×5h	コーティング	347
実施例52	16	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(SO ₄) ₂	Si(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	500℃×5h	コーティング	362
実施例53	17	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OH) ₂	Si(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	500℃×5h	コーティング	353
実施例54	18	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	20	100	500℃×5h	コーティング	354
実施例55	19	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OH-C ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	20	100	500℃×5h	コーティング	359
実施例56	20	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	TiOSO ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	20	100	500℃×5h	コーティング	358
実施例57	21	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(SO ₄) ₂	Si(OC ₂ H ₅) ₄	20	100	500℃×5h	コーティング	358
実施例58	22	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OH) ₂	Si(OC ₂ H ₅) ₄	20	100	500℃×5h	コーティング	358
比較例1	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OH-C ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	500℃×5h	コーティング	25
比較例2	2	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OH-C ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	20	100	500℃×5h	コーティング	23

【0032】

【表4】

活性評価条件

反応器	流通式反応器
UV照射面積	19.8cm ²
UV強度	3mW/cm ²
ガス流量	100cc/min
使用ガス	CH ₃ CHO:180ppm 純Air :Base

【0033】実施例59

実施例1にて、焼成して得られたTiO₂-SiO₂複合酸化物に硝酸銀水溶液を添加後、蒸発乾固して水分を除去後、乾燥、焼成(500℃×5h、昇温速度100℃/h)して得られた5%Ag/TiO₂-SiO₂触媒粉末を使用すること以外は、実施例1と同様にしてコート型光触媒を得た。これを実施例59とした。

【0034】実施例60及び61

実施例59にて、Agの担持量を0.1%、1%に振り分けたこと以外は実施例59と同様にしてコート型光触媒を得た。これらを実施例60、61とした。

【0035】実施例62及び63

実施例59にて、硝酸銀の代わりに硝酸銅又は硝酸亜鉛を用いてTiO₂-SiO₂複合酸化物に対して5%Cu又は5%Znを担持させたこと以外は、実施例59と同様にしてコート型光触媒を得た。これらを実施例62、63とした。

【0036】実施例64～67

実施例62及び63にて、硝酸銅又は硝酸亜鉛の担持量

を0.1%、1%に振り分けたこと以外は、実施例62及び63と同様にしてコート型光触媒を得た。これらを実施例64～67とした。

【0037】実施例68～70

実施例59にて、硝酸銀及び硝酸銅及び硝酸亜鉛のグループから少なくとも2種類の硝酸塩を選択して、TiO₂-SiO₂複合酸化物に対して各金属5%のAg-Cu、Ag-Zn、Cu-Znを担持させたこと以外は、実施例59と同様にしてコート型光触媒を得た。これらを実施例68～70とした。

【0038】実施例71～76

実施例68～70にて、各金属の担持量を0.1%、1%に振り分けたこと以外は、実施例68～70と同様にしてコート型光触媒を得た。これらを実施例71～76とした。

【0039】抗菌及び抗カビ評価試験

実施例59～76及び比較例1、2の光触媒を、表5及び表6に示す条件にて、抗菌及び抗カビ評価を実施した。その結果を表7に示す。また、上記の表2に示すアセトアルデヒド分解活性も同時に評価し、その結果も表7に示した。表7に示すように、実施例59～76の光触媒は、比較例1、2よりも抗菌、抗カビ効果が格段に優れていることが分かる。また、実施例59～76は、比較例1、2の光触媒よりも分解活性が高いことが分かる。

【0040】

【表5】

抗菌性能評価条件

外周雰囲気	暗条件下
菌種	Escherichia Coli
菌濃度	3×10^8 CFU/ml
評価方法	40ml生理食塩水+菌+触媒混合物を25℃×24h放置。 その後、混合物を1ml採取し、細菌シャーレ上で標準寒天培地と混合し、38℃×120h培養。

【0041】

【表6】

防カビ性能評価条件

外周雰囲気	暗条件下
菌種	Aspergillus niger 他6種類
サンプル量	0.02~0.1g
評価方法	蒸留水中に懸濁させた触媒を減菌ガーゼ上に保持後、乾燥。 これを無菌ガーゼ上に置き、菌+EC栄養液をガーゼ上に噴霧後、25℃×14day培養。

【0042】

【表7】

	光触媒 スラリーNo	光触媒組成 (内は重量比)	光触媒層				コート量 [g/m ²]	焼成条件	基材材質	抗菌 評価結果 (生菌数)	防カビ ²⁾ 評価結果 ≦1	アセトアルデヒド ³⁾ 分解評価結果 (出口CO ₂ 濃度)
			担持金属	TiO ₂ 源	Me ₂ O ₂ 源							
実施例59	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	5%Ag	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	100	500℃×5h	コージェライト	0	3	320	
実施例60	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	0.1%Ag	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	100	500℃×5h	コージェライト	40	3	318	
実施例61	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	1%Ag	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	100	500℃×5h	コージェライト	10	3	305	
実施例62	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	5%Cu	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	100	500℃×5h	コージェライト	100	3	302	
実施例63	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	5%Zn	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	100	500℃×5h	コージェライト	120	3	308	
実施例64	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	0.1%Cu	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	100	500℃×5h	コージェライト	160	3	317	
実施例65	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	1%Cu	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	100	500℃×5h	コージェライト	120	3	308	
実施例66	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	0.1%Zn	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	100	500℃×5h	コージェライト	150	3	319	
実施例67	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	1%Zn	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	100	500℃×5h	コージェライト	120	3	309	
実施例68	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	5%Ag-5%Cu	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	100	500℃×5h	コージェライト	0	3	308	
実施例69	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	5%Ag-5%Zn	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	100	500℃×5h	コージェライト	0	3	315	
実施例70	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	5%Cu-5%Zn	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	100	500℃×5h	コージェライト	80	3	308	
実施例71	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	0.1%Ag-0.1%Cu	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	100	500℃×5h	コージェライト	30	3	312	
実施例72	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	0.1%Ag-0.1%Zn	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	100	500℃×5h	コージェライト	10	3	317	
実施例73	1	TiO ₂ -P ₂ O ₅ (95:5)	0.1%Cu-0.1%Zn	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	100	500℃×5h	コージェライト	130	3	315	
実施例74	1	TiO ₂ -B ₂ O ₃ (95:5)	1%Ag-1%Cu	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	100	500℃×5h	コージェライト	20	3	315	
実施例75	1	TiO ₂ -P ₂ O ₅ (95:5)	1%Ag-1%Zn	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	100	500℃×5h	コージェライト	10	3	321	
実施例76	1	TiO ₂ -B ₂ O ₃ (95:5)	1%Cu-1%Zn	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	100	500℃×5h	コージェライト	70	3	312	
比較例1	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	-	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	100	500℃×5h	コージェライト	3×10 ³	1	25	
比較例2	2	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	- (硝酸20ml)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	100	500℃×5h	コージェライト	5×10 ³	1	23	

*1 JIS防カビ評価

2: 試料または試験片の接種した部分に菌糸の発育が認められない。

3: 試料または試験片の接種した部分に認められる菌糸の発育部分の面積は、全面積の1/3を超えない。

1: 試料または試験片の接種した部分に認められる菌糸の発育部分の面積は、全面積の1/3を超える。

【0043】

光触媒活性を有することができる光触媒の調製方法を提

【発明の効果】 上記してきたように、本発明によれば、
基材に光触媒を強固に付着させることができ、かつ高い

供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

B 0 1 J 27/18

B 0 1 J 27/18

M

// A 6 1 L 9/00

A 6 1 L 9/00

C

9/20

9/20

Fターム(参考) 4C080 AA07 AA10 BB02 CC02 CC07
HH05 JJ04 KK08 LL03 MM02
NN01 QQ03
4G069 BA02A BA02B BA04A BA04B
BA05A BA05B BA48A BB06A
BB06B BC31A BC31B BC32A
BC32B BC35A BC35B BD03A
BD03B CA01 CA10 CA11
CA13 DA06 EA08 EA19 FB04
FB06 FB09 FB23

CLAIMS

[Claim 1] The preparation approach of the photocatalyst characterized by making a base material support the multiple oxide slurry obtained by mixing the solution with which at least one sort of elements chosen from the group which consists of the solution with which titanium exists, silicon, aluminum and nickel, iron, a zirconium, Lanthanum, and boron exist, and hydrolyzing this in the range with a temperature of 40-90 degrees C.

[Claim 2] The solution with which the above-mentioned titanium exists is the adjustment approach of the photocatalyst according to claim 1 characterized by being the solution of the alkoxide of titanium, a sulfate, a nitrate, a chloride, or a hydroxide.

[Claim 3] The adjustment approach of the photocatalyst according to claim 1 or 2 characterized by making a base material support the TiO₂ which carried out grinding mixing with sol system binder and water more than kind at least, and was obtained by this 2 content slurry chosen from the group which consists of a silica sol, alumina sol, a zirconia sol, and a titania sol in the multiple oxide which calcinated the above-mentioned multiple oxide slurry further, and was obtained by this.

[Claim 4] The preparation approach of the photocatalyst according to claim 1 or 2 characterized by making a base material support the TiO₂ content slurry which added the acid solution further to the above-mentioned multiple oxide slurry, and was obtained by this.

[Claim 5] The preparation approach of the photocatalyst according to claim 1 or 2 characterized by adding the solution containing at least one metal chosen from the group which becomes the above-mentioned multiple oxide slurry from Ag, Cu, and Zn.

[Claim 6] The preparation approach of the photocatalyst according to claim 3 characterized by the thing which is chosen from a silica sol, alumina sol, a zirconia sol, and a titania sol, and which carry out grinding mixing with the sol system binder and water more than a kind at least after adding and calcinating the nitrate of at least one metal chosen from the group which consists of Ag, Cu, and Zn in the above-mentioned multiple oxide.

[Claim 7] The preparation approach of the photocatalyst any one publication of claim 1-6 characterized by calcinating further the base material which supported the above-mentioned slurry.

DETAILED DESCRIPTION

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the preparation approach of a photocatalyst.

[0002]

[Description of the Prior Art] A photocatalyst decomposes a microorganism etc. while carrying out oxidative degradation of NOX, the hydrocarbon, etc. in response to the exposure of light, such as ultraviolet rays. Therefore, equipment, a product, etc. using a cleaning effect, an antibacterial action, etc. of such a photocatalyst have been developed. TiO₂ of current and the anatase mold generally used as a photocatalyst mainly exists as powdered. However, since the engine performance of the activity of the photocatalyst obtained was influenced by the adjustment approach of TiO₂, even if it raised bond strength, there was a problem that high photocatalyst activity was not necessarily acquired.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering the preparation approach of a photocatalyst that a photocatalyst can be made to be able to adhere to a base material firmly, and it can have high photocatalyst activity, in view of the above-mentioned trouble.

[0004]

[Means for Solving the Problem] The preparation approach of the photocatalyst concerning this invention mixes the solution with which at least one sort of elements chosen from the group which consists of the solution with which titanium exists, silicon, aluminum and nickel, iron, a zirconium, and boron exist, and is characterized by making a base material support the multiple oxide slurry obtained by hydrolyzing this in the range with a temperature of 40-90 degrees C. As a solution with which the above-mentioned titanium or each element exists, the solution of an alkoxide, a sulfate, a nitrate, a chloride, or a hydroxide can be used. Moreover, the base material which supported the above-mentioned slurry can also be calcinated further. Thus, since the multiple oxide slurry of the shape of a particle which is a high specific surface area by preparing a multiple oxide system photocatalyst at predetermined temperature, and shows many solid acid points can be obtained, it can have high photocatalyst activity rather than it considers as TiO₂ independent.

[0005] The above-mentioned multiple oxide slurry can be calcinated further, and a base material can also be made to support the TiO₂ content slurry which was chosen from the group which consists of a silica sol, alumina sol, a zirconia sol, and a titania sol in the multiple oxide obtained by this and which carried out grinding mixing with the sol system binder and water more than a kind at least, and was obtained by this. Thus, it becomes possible for a coat to become possible about a catalyst to a base material at homogeneity, and to adhere to a base material firmly by calcinating the obtained multiple oxide and making it slur again. Moreover, it becomes possible to make a base material support the stable slurry.

[0006] Moreover, an acid solution can be further added to the above-mentioned multiple oxide slurry, and a base material can also be made to support the TiO₂ content slurry obtained by this. Thus, the multiple oxide in a slurry can be atomized by adding an acid solution.

[0007] Furthermore, the solution containing at least one or more metals chosen from the group which becomes the above-mentioned multiple oxide slurry from Ag, Cu, and Zn can also be added. Thus, antibacterial and a pit mold operation can be raised by making a photocatalyst support the

metal of Ag, Cu, and Zn further.

[0008] The above-mentioned multiple oxide slurry to the multiple oxide calcinated and obtained especially Ag. After adding the nitrate of at least one or more metals chosen from the group which consists of Cu and Zn, it dried and calcinated and the catalyst powder obtained by this was chosen from the group which consists of a silica sol, alumina sol, a zirconia sol, and a titania sol – grinding mixing can be carried out with the sol system binder and water more than a kind at least, and the above-mentioned TiO₂ content slurry can also be prepared. It becomes possible to become possible to carry out the coat of the catalyst which supported Ag, Cu, and Zn uniformly and firmly to a base material by this, and to make a base material support the stable slurry.

[0009]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained to a detail. This invention mixes first the solution with which titanium exists, and the solution with which elements other than titanium exist, hydrolyzes this at predetermined temperature, and obtains a multiple oxide slurry. Especially as a solution with which titanium exists, although not limited, it is desirable to use the alkoxide solution of titanium, the sulfate solution of titanium, or the hydroxide solution of titanium. As an alkoxide of titanium, tetraisopropoxy titanium, tetra-ethoxy titanium, tetramethoxy titanium, tetrapod iso butoxytitanium, etc. can be used, for example. Moreover, as a sulfate of titanium, the second titanium of a sulfuric acid, sulfuric-acid titanyl, etc. can be used. Moreover, oxy-hydroxylation titanium etc. can be used as a hydroxide of titanium.

[0010] The solution with which at least one sort of elements chosen from the group which consists of silicon, aluminum, nickel, iron, a zirconium, Lynn, and boron as an alkoxide of elements other than titanium exist is used, silicon, boron, a zirconium, or the alkoxide of Lynn is desirable, and the alkoxide of silicon is desirable especially. Although especially an alkoxide is not limited, its thing with a methyl group, an ethyl group, a propyl group, or butyl is desirable. As an example, a tetra-ethoxy silane, a tetramethoxy silane, tetra-isopropoxysilane, tetrapod iso butoxysilane, zirconium tetra-isobutoxide, trimethyl phosphate, trimethoxy borane, etc. can be used.

[0011] Although especially the weight ratio when in addition to this mixing an element with titanium is not limited, the weight ratio of the oxide of the titanium oxide pair above-mentioned element has desirable about 99-30-pair about one to 70 (a total of 100-fold quantitative ratio) range. If a weight ratio exceeds 99%, since it becomes the almost same property as a titanium oxide independent and the compound-ized effectiveness fades, the multiple oxide obtained is not desirable. On the other hand, if it is less than 30%, since the inclination for photocatalyst activity to fall will appear, it is not desirable. Photocatalyst activity also has about 98-50-pair about two to 50 range especially, and high about 98-80-pair about two to 20 range, and they are more desirable.

[0012] Although it will not be preferably limited still more preferably about 60-90 degrees C the temperature of about 40-90 degrees C especially if the range of hydrolysis is about 80-90 degrees C, it is desirable to use pure water. If temperature is less than about 40 degrees C, since a uniform multiple oxide is not obtained and specific surface area falls, it is not desirable. Moreover, if it exceeds about 90 degrees C, since hydrolysis stabilized [boil / when an alkoxide solution is added] cannot be performed, it is not desirable.

[0013] After this invention dries and calcinates the obtained multiple oxide slurry next, it is ground, and a TiO₂ content slurry is obtained by whether it slurs again and whether an acid solution is added to the instead obtained multiple oxide slurry. Although especially desiccation of a slurry is not limited, its range of 40-200 degrees C is especially desirable, and its range which is 100-150 degrees C is desirable. Although especially baking of a desiccation article is not limited, about 200-600 degrees C, it is an about 300-500-degree C temperature requirement preferably, and can usually be preferably performed in about 3 - 5 hours for about 1 to 24 hours. When burning

temperature is 200 degrees C or less, since TiO(s)_2 cannot obtain the light catalytic ability which serves as a rutile mold and is made into the purpose, respectively if they are an amorphous substance and 600 degrees C or more, its burning-temperature range where an anatase mold is obtained is desirable. Although grinding will not be especially limited if-izing of the multiple oxide can be carried out [detailed] in the shape of a particle, it is desirable to add water, a sol system binder, or water and a sol system binder, and to carry out grinding mixing. As a sol system binder, a silica sol, alumina sol, a zirconia sol, titania sols, or such combination can be used. Moreover, grinders, such as a mill, can be used. Especially as an acid solution, although not limited, a nitric acid, a sulfuric acid, a hydrochloric acid, an acetic acid, etc. can be used. Although especially an addition is not limited, its about one to 10 times are desirable at the volume ratio of the raw material of a multiple oxide.

[0014] Here, to the obtained multiple oxide slurry, the solution containing the combination of Ag, Cu, Zn, or these metals can also be added. About 0.05% or more of an addition is desirable to Ti content multiple oxide at a weight ratio, and is especially desirable. [about 0.1 - 5% of] Moreover, as for these metals, adding as a nitrate water solution is desirable. Thus, the effectiveness of antibacterial and pit mold can be raised by adding Ag, Cu, or Zn.

[0015] This invention can obtain a photocatalyst support object by making a base material support a TiO_2 content slurry, and finally, calcinating this. Although especially a base material is not limited, the ceramics, glass, stainless steel, or resin can be used for it, and it can make the film of a photocatalyst adhere to these front faces firmly. Moreover, when removing the offensive odor component in gas, the thing with a large gas touch area for which the base material of spherical or honeycomb structure is used is desirable.

[0016] Especially as an approach of making a base material supporting a slurry, although not limited, the wash coat method, the dipping coat method, or a spin coat method can be used. Although especially the amount of coats of a slurry is not limited at this time, it expresses with the weight of the multiple oxide conversion per surface area of a base material, and the range of about one to 100 g/m² is desirable. When the amount of coats is less than [about 1g //m] two, there is a possibility that the thickness of a photocatalyst may be too thin to fully demonstrate photocatalyst activity. On the other hand, if about 100g/m² is exceeded, thickness will become thick too much, and there is a possibility that the film of a photocatalyst may exfoliate. Although especially baking of a photocatalyst support substrate is not limited, about 200-600 degrees C, it is an about 300-500-degree C temperature requirement preferably, and can usually be preferably performed in about 3 - 5 hours for about 1 to 10 hours.

[0017] As described above, while the film of a photocatalyst adheres to a base material firmly by preparing titanium as a photocatalyst of a multiple oxide system, the photocatalyst support object which has high photocatalyst activity can be obtained. An offensive odor component etc. can be made to purify by using such a photocatalyst support object into the interior unit of an air-conditioner, or an exterior unit. Moreover, it can use for a waste water treatment equipment, an incinerator, etc., and antibacterial and a mildewproofing operation can also be operated as purification of NO_x besides an offensive odor component, a hydrocarbon, etc., and a pan.

[0018]

[Example] Hereafter, the example and the example of a comparison of this invention are explained. an example 1 – first, tetraisopropoxy titanium (Ti4 (Oi-C3H7)) of 1125.8 g and the tetra-ethoxy silane ($\text{Si4 (OC}_2\text{H}_5\text{)}$) of 57.6 g were stirred at the room temperature for 10 minutes, and the mixed liquor of 95/5-fold [$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$] quantitative ratio was obtained. And after adding this mixed liquor to 80-90-degree C water 15L, 2h stirred and riped at that temperature, and the TiO_2 - SiO_2 precursor slurry was obtained. TiO_2 - SiO_2 multiple oxide was obtained by drying and calcinating

this after washing and filtration with a centrifugal separation vessel (500 degree-Cx5h, a programming rate : 100 degrees C/(h)).

[0019] Next, grinding mixing of 100g of TiO₂-SiO₂ multiple oxides, silica sol (20wt%SiO₂ content article) 50g, and the 400g of the water was carried out with the wet ball mill, and the honeycomb base material made from cordierite (1.8mmp, 0.3mmt) was made to support with a wash coat TiO₂-SiO₂ slurry (TiO₂ content slurry 1) obtained by this. The amount of coats at this time was used as TiO₂-SiO₂ multiple oxide of 100g of unit area (m²) hits of a base material. Finally, baking of 500 degree-Cx5h (programming rate : 100 degrees C/(h)) was given for this catalyst that carried out the coat, and the coat mold photocatalyst was obtained. This was made into the example 1.

[0020] After having added in 80 degrees C - 90 degrees C water, stirring and ripening 2h of mixed liquor in the example 2 example 1, the coat mold photocatalyst was obtained like the example 1 after radiationnal cooling to the room temperature except using the TiO₂ content slurry 2 which added 20ml concentrated nitric acid, and was stirred and ripened 12h. This was made into the example 2.

[0021] In preparation of the coat mold base material of three to example 12 examples 1 and 2, the coat mold photocatalyst was obtained like examples 1 and 2 except using the base material of glass, SUS304, SUS310 and PE, and the product made from PP instead of a cordierite base material. These were made into examples 3-12. In addition, when the base material made from PE and PP was used, the baking process after using a photocatalyst as a wash coat at a base material was removed.

[0022] In the 13 to example 22 examples 1 and 2, instead of a tetra-ethoxy silane (Si₄ (OC₂H₅)) A tetramethoxy silane (Si₄ (OCH₃)), tetra-isopropoxysilane (Si₄ (Oi-C₃H₇)), Make it be the same as that of examples 1 and 2 except using the TiO₂ content slurries 3-12 obtained using respectively trimethyl phosphate (PO₃ (OCH₃)), trimethoxy borane (B(OCH₃)₃), and zirconium tetra-isobutoxide (Zr₄ (Oi-C₄H₉)). The coat mold photocatalyst was obtained. These were made into examples 13-22.

[0023] In 23 to example 32 examples 1 and 2, the coat mold photocatalyst was obtained like examples 1 and 2 except having replaced the weight ratio of TiO₂/SiO₂ with 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, and 50/50. These were made into examples 23-32.

[0024] In 33 to example 44 examples 1 and 2, the coat mold photocatalyst was obtained like examples 1 and 2 except replacing the amount of coats of TiO₂-SiO₂ multiple oxide with 1, 2, 3, 5, 10, and 50 g/m². These were made into examples 33-44.

[0025] In 45 to example 48 examples 1 and 2, the coat mold photocatalyst was obtained like examples 1 and 2 except having replaced each burning temperature with 300 degrees C and 400 degrees C. These were made into examples 45-48.

[0026] In the 49 to example 58 examples 1 and 2, instead of tetraisopropoxy titanium (Ti₄ (Oi-C₃H₇)) Tetra-ethoxy titanium (Ti₄ (OC₂H₅)), tetrapod iso butoxytitanium (Ti₄ (Oi-C₄H₉)), Make it be the same as that of examples 1 and 2 except using the TiO₂ content slurries 13-22 obtained using sulfuric-acid titanyl (TiOSO₄), the second titanium (Ti₂ (SO₄)) of a sulfuric acid, and oxy-hydroxylation titanium (TiO₂ (OH)). The coat mold photocatalyst was obtained. These were made into examples 49-58.

[0027] The coat mold photocatalyst was obtained like examples 1 and 2 except adding mixed liquor in the water of a room temperature by preparation of the coat mold photocatalyst of the example 1 of a comparison, and two examples 1 and 2. These were made into the examples 1 and 2 of a comparison.

[0028] The decomposition activity of an acetaldehyde was evaluated by making gas contact on the activity evaluation conditions which show the photocatalyst of the activity evaluation trial examples

1-58 and the examples 1 and 2 of a comparison in Table 1 within a reaction, and investigating the concentration of the carbon dioxide in the outlet of a coil. The result is shown in Tables 2-4. Each photocatalyst of examples 1-58 showed decomposition activity higher than the examples 1 and 2 of a comparison. As shown in examples 1-58, it has checked that strong solid acid nature was shown and the multiple oxide slurry of the shape of a particle which is a high specific surface area could be obtained by hydrolyzing at temperature higher than ordinary temperature. Moreover, after calcinating the multiple oxide slurry and slurring it again, even if it made it support, after adding the acid solution, even if it made it support, it has also checked that it was comparable decomposition activity.

[0029]

[Table 1]

	光触媒層							基材材質	活性評価結果 (出口CO ₂ 濃度)
	光触媒 スラリーNo.	光触媒組成 ()内は重量比	TiO ₂ 源	Me ₂ O ₂ 源	硝酸 [m]	コート量 [g/m ²]	焼成条件		
実施例1	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(Or-C ₃ H ₇) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	500℃×5h	コーシエライト	351
実施例2	2	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(Or-C ₃ H ₇) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	500℃×5h	コーシエライト	353
実施例3	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(Or-C ₃ H ₇) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	500℃×5h	ガラス	381
実施例4	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(Or-C ₃ H ₇) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	500℃×5h	SUS304	358
実施例5	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(Or-C ₃ H ₇) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	500℃×5h	SUS310	342
実施例6	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(Or-C ₃ H ₇) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	-	PE	343
実施例7	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(Or-C ₃ H ₇) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	-	PP	347
実施例8	2	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(Or-C ₃ H ₇) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	20	100	500℃×5h	ガラス	382
実施例9	2	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(Or-C ₃ H ₇) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	20	100	500℃×5h	SUS304	353
実施例10	2	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(Or-C ₃ H ₇) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	20	100	500℃×5h	SUS310	354
実施例11	2	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(Or-C ₃ H ₇) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	20	100	-	PE	359
実施例12	2	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(Or-C ₃ H ₇) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	20	100	-	PP	360
実施例13	3	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(Or-C ₃ H ₇) ₄	Si(OCH ₃) ₄	-	100	500℃×5h	コーシエライト	347
実施例14	4	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(Or-C ₃ H ₇) ₄	Si(Or-C ₃ H ₇) ₄	-	100	500℃×5h	コーシエライト	382
実施例15	5	TiO ₂ -P ₂ O ₅ (95:5)	Ti(Or-C ₃ H ₇) ₄	PO(OCH ₃) ₃	-	100	500℃×5h	コーシエライト	353
実施例16	6	TiO ₂ -B ₂ O ₃ (95:5)	Ti(Or-C ₃ H ₇) ₄	B(OCH ₃) ₃	-	100	500℃×5h	コーシエライト	354
実施例17	7	TiO ₂ -ZrO ₂ (95:5)	Ti(Or-C ₃ H ₇) ₄	Zr(Or-C ₃ H ₇) ₄	-	100	500℃×5h	コーシエライト	359
実施例18	8	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(Or-C ₃ H ₇) ₄	Si(OCH ₃) ₄	20	100	500℃×5h	コーシエライト	359
実施例19	8	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(Or-C ₃ H ₇) ₄	Si(Or-C ₃ H ₇) ₄	20	100	500℃×5h	コーシエライト	356
実施例20	10	TiO ₂ -P ₂ O ₅ (95:5)	Ti(Or-C ₃ H ₇) ₄	PO(OCH ₃) ₃	20	100	500℃×5h	コーシエライト	341
実施例21	11	TiO ₂ -B ₂ O ₃ (95:5)	Ti(Or-C ₃ H ₇) ₄	B(OCH ₃) ₃	20	100	500℃×5h	コーシエライト	340
実施例22	12	TiO ₂ -ZrO ₂ (95:5)	Ti(Or-C ₃ H ₇) ₄	Zr(Or-C ₃ H ₇) ₄	20	100	500℃×5h	コーシエライト	347

[0030]

[Table 2]

	光触媒層							基材材質	活性評価結果 (出口CO ₂ 濃度)
	光触媒 スラリーNo.	光触媒組成 ()内は重量比	TiO ₂ 源	Me ₂ O ₂ 源	硝酸 [ml]	コート量 [g/m ²]	焼成条件		
実施例23	1	TiO ₂ -SiO ₂ (90:10)	Tk(Oi-C ₃ H ₇) ₄	SK(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	500°C × 5h	コーゼライト	362
実施例24	1	TiO ₂ -SiO ₂ (80:20)	Tk(Oi-C ₃ H ₇) ₄	SK(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	500°C × 5h	コーゼライト	353
実施例25	1	TiO ₂ -SiO ₂ (70:30)	Tk(Oi-C ₃ H ₇) ₄	SK(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	500°C × 5h	コーゼライト	357
実施例26	1	TiO ₂ -SiO ₂ (60:40)	Tk(Oi-C ₃ H ₇) ₄	SK(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	500°C × 5h	コーゼライト	359
実施例27	1	TiO ₂ -SiO ₂ (50:50)	Tk(Oi-C ₃ H ₇) ₄	SK(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	500°C × 5h	コーゼライト	355
実施例28	2	TiO ₂ -SiO ₂ (90:10)	Tk(Oi-C ₃ H ₇) ₄	SK(OC ₂ H ₅) ₄	20	100	500°C × 5h	コーゼライト	347
実施例29	2	TiO ₂ -SiO ₂ (80:20)	Tk(Oi-C ₃ H ₇) ₄	SK(OC ₂ H ₅) ₄	20	100	500°C × 5h	コーゼライト	362
実施例30	2	TiO ₂ -SiO ₂ (70:30)	Tk(Oi-C ₃ H ₇) ₄	SK(OC ₂ H ₅) ₄	20	100	500°C × 5h	コーゼライト	347
実施例31	2	TiO ₂ -SiO ₂ (60:40)	Tk(Oi-C ₃ H ₇) ₄	SK(OC ₂ H ₅) ₄	20	100	500°C × 5h	コーゼライト	362
実施例32	2	TiO ₂ -SiO ₂ (50:50)	Tk(Oi-C ₃ H ₇) ₄	SK(OC ₂ H ₅) ₄	20	100	500°C × 5h	コーゼライト	353
実施例33	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Tk(Oi-C ₃ H ₇) ₄	SK(OC ₂ H ₅) ₄	-	1	500°C × 5h	コーゼライト	354
実施例34	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Tk(Oi-C ₃ H ₇) ₄	SK(OC ₂ H ₅) ₄	-	2	500°C × 5h	コーゼライト	359
実施例35	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Tk(Oi-C ₃ H ₇) ₄	SK(OC ₂ H ₅) ₄	-	3	500°C × 5h	コーゼライト	347
実施例36	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Tk(Oi-C ₃ H ₇) ₄	SK(OC ₂ H ₅) ₄	-	5	500°C × 5h	コーゼライト	362
実施例37	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Tk(Oi-C ₃ H ₇) ₄	SK(OC ₂ H ₅) ₄	-	10	500°C × 5h	コーゼライト	353
実施例38	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Tk(Oi-C ₃ H ₇) ₄	SK(OC ₂ H ₅) ₄	-	50	500°C × 5h	コーゼライト	354
実施例39	2	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Tk(Oi-C ₃ H ₇) ₄	SK(OC ₂ H ₅) ₄	20	1	500°C × 5h	コーゼライト	359
実施例40	2	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Tk(Oi-C ₃ H ₇) ₄	SK(OC ₂ H ₅) ₄	20	2	500°C × 5h	コーゼライト	353
実施例41	2	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Tk(Oi-C ₃ H ₇) ₄	SK(OC ₂ H ₅) ₄	20	3	500°C × 5h	コーゼライト	361
実施例42	2	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Tk(Oi-C ₃ H ₇) ₄	SK(OC ₂ H ₅) ₄	20	5	500°C × 5h	コーゼライト	359
実施例43	2	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Tk(Oi-C ₃ H ₇) ₄	SK(OC ₂ H ₅) ₄	20	10	500°C × 5h	コーゼライト	355
実施例44	2	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Tk(Oi-C ₃ H ₇) ₄	SK(OC ₂ H ₅) ₄	20	50	500°C × 5h	コーゼライト	354

[0031]

Table 3

	光触媒層							基材材質	活性評価結果 (出口CO ₂ 濃度)
	光触媒 スラリーNo.	光触媒組成 ()内は重量比	TiO ₂ 源	Me ₂ O ₂ 源	硝酸 [ml]	コート量 [g/m ²]	焼成条件		
実施例45	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Tk(Oi-C ₃ H ₇) ₄	SK(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	300°C × 5h	コーゼライト	351
実施例46	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Tk(Oi-C ₃ H ₇) ₄	SK(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	400°C × 5h	コーゼライト	354
実施例47	2	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Tk(Oi-C ₃ H ₇) ₄	SK(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	300°C × 5h	コーゼライト	352
実施例48	2	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Tk(Oi-C ₃ H ₇) ₄	SK(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	400°C × 5h	コーゼライト	359
実施例49	13	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Tk(OC ₂ H ₅) ₄	SK(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	500°C × 5h	コーゼライト	353
実施例50	14	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Tk(Oi-C ₄ H ₉) ₄	SK(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	500°C × 5h	コーゼライト	361
実施例51	15	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	TiOSO ₄	SK(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	500°C × 5h	コーゼライト	347
実施例52	16	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(SO ₄) ₂	SK(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	500°C × 5h	コーゼライト	362
実施例53	17	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OH) ₃	SK(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	500°C × 5h	コーゼライト	353
実施例54	18	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Tk(OC ₂ H ₅) ₄	SK(OC ₂ H ₅) ₄	20	100	500°C × 5h	コーゼライト	354
実施例55	19	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Tk(Oi-C ₄ H ₉) ₄	SK(OC ₂ H ₅) ₄	20	100	500°C × 5h	コーゼライト	359
実施例56	20	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	TiOSO ₄	SK(OC ₂ H ₅) ₄	20	100	500°C × 5h	コーゼライト	358
実施例57	21	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(SO ₄) ₂	SK(OC ₂ H ₅) ₄	20	100	500°C × 5h	コーゼライト	358
実施例58	22	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Ti(OH) ₃	SK(OC ₂ H ₅) ₄	20	100	500°C × 5h	コーゼライト	356
比較例1	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Tk(Oi-C ₃ H ₇) ₄	SK(OC ₂ H ₅) ₄	-	100	500°C × 5h	コーゼライト	25
比較例2	2	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	Tk(Oi-C ₃ H ₇) ₄	SK(OC ₂ H ₅) ₄	20	100	500°C × 5h	コーゼライト	23

[0032]

Table 4

活性評価条件

反応器	流通式反応器
UV照射面積	19.8cm ²
UV強度	3mW/cm ²
ガス流量	100cc/min
使用ガス	CH ₃ CHO: 180ppm 純Air : Base

[0033] Evaporation to dryness was carried out to TiO₂-SiO₂ multiple oxide calcinated and obtained in the example 59 example 1 after adding a silver-nitrate water solution, and the coat mold photocatalyst was obtained like the example 1 except using the 5%Ag/TiO₂-SiO₂ catalyst powder obtained by drying and calcinating (500 degree-Cx5h, programming rate of 100 degrees C/h) after removing moisture. This was made into the example 59.

[0034] In an example 60 and the 61 examples 59, the coat mold photocatalyst was obtained like the example 59 except having distributed the amount of support of Ag to 0.1% and 1%. These were made into examples 60 and 61.

[0035] The coat mold photocatalyst was obtained like the example 59 except having used a copper nitrate or zinc nitrate instead of the silver nitrate, and having made Cu or 5%Zn support with an example 62 and 63 examples 59 5% to TiO₂-SiO₂ multiple oxide. These were made into examples 62 and 63.

[0036] In the 64 to example 67 examples 62 and 63, the coat mold photocatalyst was obtained like examples 62 and 63 except having distributed the copper nitrate or the amount of support of zinc nitrate to 0.1% and 1%. These were made into examples 64-67.

[0037] In the 68 to example 70 example 59, two kinds of nitrates were chosen from the group of a silver nitrate, a copper nitrate, and zinc nitrate as if few, and the coat mold photocatalyst was obtained like the example 59 except having made Ag-Cu of 5% of each metal, Ag-Zn, and Cu-Zn support to TiO₂-SiO₂ multiple oxide. These were made into examples 68-70.

[0038] In the 71 to example 76 examples 68-70, the coat mold photocatalyst was obtained like examples 68-70 except having distributed the amount of support of each metal to 0.1% and 1%. These were made into examples 71-76.

[0039] Antibacterial and pit mold evaluation were carried out on the conditions which show the photocatalyst of antibacterial, the pit mold evaluation trial examples 59-76, and the examples 1 and 2 of a comparison in Table 5 and 6. The result is shown in Table 7. Moreover, the acetaldehyde decomposition activity shown in the above-mentioned table 2 was also evaluated to coincidence, and the result was also shown in Table 7. as shown in Table 7, it turns out that antibacterial and the pit mold effectiveness boil the photocatalyst of examples 59-76 markedly rather than the examples 1 and 2 of a comparison, and it excels. Moreover, examples 59-76 are understood that decomposition activity is higher than the photocatalyst of the examples 1 and 2 of a comparison.

[0040]

[Table 5]

抗菌性能評価条件

外周雰囲気	暗条件下
菌種	Escherichia Coli
菌濃度	3×10^6 CFU/ml
評価方法	40ml生理食塩水+菌+触媒混合物を25℃×24h放置。 その後、混合物を1ml採取し、無菌シャーレ上で標準寒天培地と混合し、36℃×120h培養。

[0041]

[Table 6]

防カビ性能評価条件

外周雰囲気	暗条件下
菌種	Aspergillus niger 他6種類
サンプル量	0.02~0.1g
評価方法	蒸留水中に懸濁させた触媒を滅菌ガーゼ上に保持後、乾燥。 これを無菌ガーゼ上に置き、菌+HEC栄養液をガーゼ上に噴霧 後、28℃×14day培養。

[0042]

[Table 7]

	光触媒層							基材材質	抗菌 評価結果 (生菌数)	抗カビ 評価結果 *1	アセトアルデヒド 分解評価結果 (出口CO ₂ 濃度)
	光触媒 スラリーNo	光触媒組成 ()内は重量比	担持金属	TiO ₂ 源	Mo ₂ O ₇ 源	コート量 [g/m ²]	焼成条件				
実施例58	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	5%Ag	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	100	500°C × 5h	ガラス	0	3	320
実施例60	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	0.1%Ag	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	100	500°C × 5h	ガラス	40	3	318
実施例61	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	1%Ag	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	100	500°C × 5h	ガラス	10	3	305
実施例62	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	5%Cu	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	100	500°C × 5h	ガラス	100	3	302
実施例63	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	5%Zn	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	100	500°C × 5h	ガラス	120	3	308
実施例64	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	0.1%Cu	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	100	500°C × 5h	ガラス	160	3	317
実施例65	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	1%Cu	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	100	500°C × 5h	ガラス	120	3	308
実施例66	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	0.1%Zn	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	100	500°C × 5h	ガラス	150	3	319
実施例67	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	1%Zn	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	100	500°C × 5h	ガラス	120	3	309
実施例68	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	5%Ag-5%Cu	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	100	500°C × 5h	ガラス	0	3	308
実施例69	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	5%Ag-5%Zn	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	100	500°C × 5h	ガラス	0	3	315
実施例70	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	5%Cu-5%Zn	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	100	500°C × 5h	ガラス	80	3	308
実施例71	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	0.1%Ag-0.1%Cu	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	100	500°C × 5h	ガラス	30	3	312
実施例72	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	0.1%Ag-0.1%Zn	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	100	500°C × 5h	ガラス	10	3	317
実施例73	1	TiO ₂ -P ₂ O ₅ (95:5)	0.1%Cu-0.1%Zn	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	100	500°C × 5h	ガラス	130	3	315
実施例74	1	TiO ₂ -B ₂ O ₃ (95:5)	1%Ag-1%Cu	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	100	500°C × 5h	ガラス	20	3	315
実施例75	1	TiO ₂ -P ₂ O ₅ (95:8)	1%Ag-1%Zn	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	100	500°C × 5h	ガラス	10	3	321
実施例76	1	TiO ₂ -B ₂ O ₃ (95:8)	1%Cu-1%Zn	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	100	500°C × 5h	ガラス	70	3	312
比較例1	1	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	-	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	100	500°C × 5h	ガラス	3 × 10 ³	1	25
比較例2	2	TiO ₂ -SiO ₂ (95:5)	- (硝酸20mM)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Si(OC ₂ H ₅) ₄	100	500°C × 5h	ガラス	5 × 10 ³	1	23

*1 JIS防カビ評価

3: 試料または試験片の接種した部分に菌糸の発育が認められない。

2: 試料または試験片の接種した部分に認められる菌糸の発育部分の面積は、全面積の1/3を超えない。

1: 試料または試験片の接種した部分に認められる菌糸の発育部分の面積は、全面積の1/3を超える。

[0043]

[Effect of the Invention] As described above, according to this invention, the preparation approach of a photocatalyst that a photocatalyst can be made to be able to adhere to a base material firmly, and it can have high photocatalyst activity can be offered.